Eine neue Methode zur absoluten Intensitätsmessung. Anwendung auf die Kleinwinkelstreuung von Kolloidem Gold und verstrecktem linearen Polyäthylen.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
- Dr. rer. nat. -
im Fachbereich Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Messaoud Sassoui
aus Bou-Saada (Algerien)

1977

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549607_0088

Eine neue Methode zur absoluten Intensitätsmessung. Anwendung auf die Kleinwinkelstreuung von Kolloidem Gold und verstrecktem linearen Polyäthylen.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
- Dr. rer. nat. -
im Fachbereich Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Messaoud SASSOUI
aus Bou-Saada (Algerien)

1. Gutachter Prof.Dr.R.Hosemann

2. Gutachter Prof.Dr.H.Bradaczek

Tag der mündlichen Prüfung: 24.5.1977

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Einleitung 1

2. Zusammenfassung 2

3. Apparatur-Aufbau 4

4. Messung der absoluten Intensität mit Hilfe der Fluoreszenzstrahlung 8

5, Eichung der Fluoreszenzstrahlung 13

6. Anwendung auf ein Zweiphasensystem 17

7. Test des Verfahrens anhand von Goldsol 21

8. Anwendung auf Polyäthylen 23

9, Zusammenfassung 4o

Anhang I 42

Anhang II 45

Literatur 47

1. EINLEITUNG

Unter 'absoluter Intensität' versteht man das Verhältnis der Streuintensität zu der Primärintensität [1], [2], [3]. Insbesondere liefert die Kleinwinkelstreuung Informationen für die Bestimmung des mittleren Schwankungsquadrates der Elektronendichte, woraus die Kristallinität von verstrecktem Polyäthylen zu errechnen ist [4], [5], [6].

Die Schwierigkeit der Messung liegt darin, daß die Primärstrahlung um mehrere Größenordnungen höhere Intensität besitzt, als die gestreute Strahlung.

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, ein Verfahren und eine Anordnung zu schildern, die diese Schwierigkeit dadurch umgeht, daß die auf dem Primärstrahlauffänger erzeugte Fluoreszenzstrahlung auf dem selben Detektor wie die gestreute Strahlung registriert wird, indem sie durch geeignete Maßnahmen eine mit jene vergleichbare Intensität hat[7].Der weitere Vorteil liegt darin , daß zeitliche Schwankungen der Röntgenstrahlung ohne Einfluß auf das Ergebnis sind.

2. Zusammenfassung früherer Meßmethoden

Die erste Messung der Absolutintensität wurde Anfang der fünfziger Jahre vorgenommen Schon damals wurden die theoretischen Grundlagen für ihre Verwertung gelegt[3]. Im Laufe der folgenden Jahre verbesserte man die experimentellen Verfahren mit Hilfe von Prezisionseinrichtungen, die eine routinemäßige Messung dieser wichtigen Größe erlaubte. Im folgenden werden die wichtigsten experimentellen Verfahren zur Absolutmessung aufgeführt.

1. Filmverschubmethode:

Bei dieser Methode läßt man den Primärstrahl auf einen Film auftreffen, der gleichmäßig verschoben wird. Dadurch erreicht man, daß der Primärstrahl zu einem breiten Band auseinander gezogen wird, wodurch die Fotometrierung ermöglicht wird. Dieses Verfahren hat sich besonders bei der Verwendung einer Strahlung bewährt, die durch Kristallreflexion monochromatisiert worden war.[2]

2. Rotatormethode für Impulszähltechnik:

Bei diesem Verfahren trifft der Primärstrahl auf eine gelochte rotierende Scheibe. Dadurch wird er geschwächt. Der Grad der Schwächung wird durch die Lochgröße, die Anzahl der Löcher und durch den Scheibendurchmesser bestimmt.[2]

3. Filtermethode:

Hierbei wird die Schwächung des Primärstrahls durch Absorptionsfilter erreicht. Voraussetzung ist, daß man durch Kristallreflexion monochromatische Strahlung zur Verfügung hat [2]

Alle diese Methoden haben den Nachteil daß man die Primärintensintensität getrennt von der Röntgensteuung mißt.

3. Apparatur - Aufbau

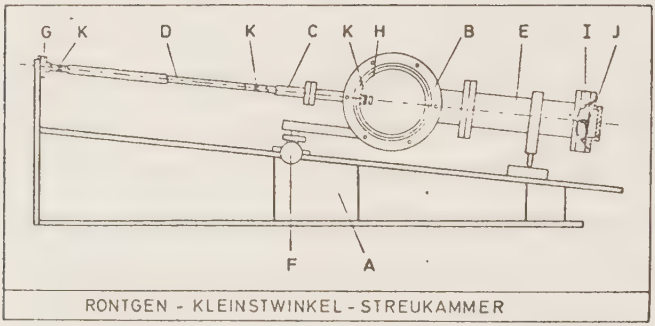


Abbildung 1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus

Wir benutzen eine Cu-Röhre der Firma Seifert mit einem Feinfokus. Der Hochspannungsgenerator ist ein hochstabilisierter Röntgengenerator der Firma Seifert. Die aus der Röhre austretende Röntgenstrahlung wird mit einem Ni-Ross-Filter geschwächt um das Bremsspektrum und die K_β-Strahlung klein zu halten [8] . Der Primärstrahl hat eine punktförmige Gestalt mit 0,35mm Durchmesser. Die Röhre wird mit 22mA und 35kV betrieben.

Zur Aufzeichnung der Streuintensität wurden Agfa Röntgenfilme verwendet. Um eine möglichst hohe Genauigkeit zu erhalten, ist es nötig, möglichst große Schwärzung innerhalb des linearen Bereichs der Schwärzungskurve der Filme anzustreben.

Die Belichtungszeit ergab für eine verstreckte Poly-

Äthylenprobe zwischen 30 und 40 Stunden. Die Filme wurden bei 18°C in Tetanol Röntgenentwickler entwickelt und auf einem Mikrodensitometer photometriert.

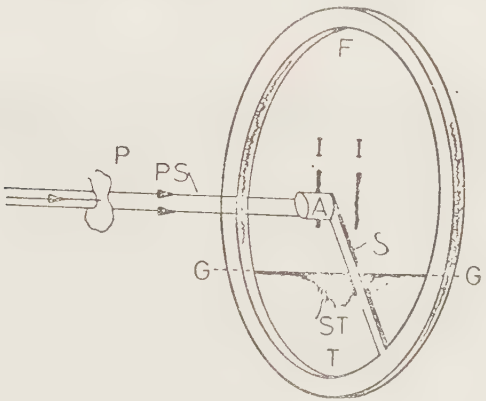


Abbildung 2 : Anordnung für die Strahlung ST

Abbildung 3 : Fotometerkurve der Strahlung ST

Um absolute Messungen durchzuführen, lassen wir den Primärstrahl auf einen schräg geschliffenen Primärstrahlfänger fallen (Abb.2).

Die entstehende Fluoreszenzstrahlung fällt unter einem Winkel von ca 45° auf den Film. Dadurch bekommen wir auf diesen Film jenseits der Schattengrenze GG die Kleinwinkelstreuung und dieseits der Schattengrenze die Fluoreszenzstrahlung ST (Abb.2). Die Fehler, die durch Schwankungen des Primärstrahls und durch Entwicklung des Filmes verursacht werden, werden durch diese synchrone Aufnahme eliminiert.

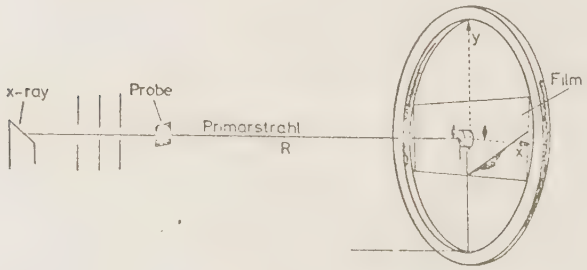


Abbildung 4 : Prinzip der Messung

Die Messung der Fluoreszenzstrahlung erscheint je nach der Größe der Kleinwinkelstreuung auf einer mehr oder weniger von GG entfernten Parallelen zu GG. Für die hier untersuchten relativ stark streuenden Proben [illegible] GG [illegible]

Schwärzung lag. Abbildung 3 zeigt eine Photometrierung der Fluoreszenzstrahlung ST parallel zur Gerade den GG.

Abbildung 5 : Streuaufnahme von Polyäthylen mit Fluoreszenzstrahlung ST

Abbildung 6 : Streuaufnahme von Goldsol mit Fluoreszenzstrahlung ST

4. Messung der absoluten Intensität mit Hilfe der Fluoreszenzstrahlung

Nach der Theorie der Röntgenstrukturanalyse ist die gestreute Intensität I_{sc} durch die folgende Gleichung gegeben [8] , [9] .

$$I_{sc} = \frac{r_{el}^2 \cdot I_0 \cdot |R(\vec{b})|^2}{R^2} \qquad (1$$

wobei $r_{el} \simeq 2{,}84\ 10^{-13}_{cm}$ der kl. Elektr. Radius

$R(\vec{b}) = \mathcal{F}(\rho)$

$Q = \vec{\rho}^2$

R = Film - Präparat Abstand

ρ = Elektronendichte

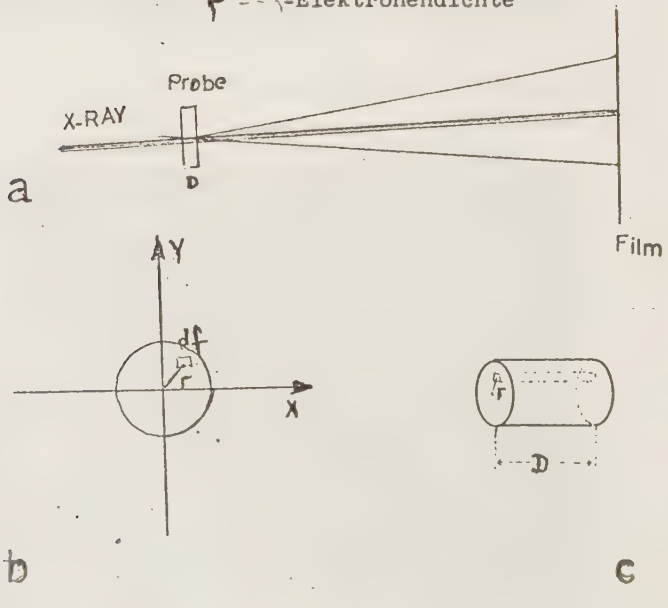


Abbildung 7 :

Gleichung (1) gilt unter der Voraussetzung, daß innerhalb der Probe eine konstante Primärintensität (I_o) vorliegt. Bei unserem Experiment ist dieses nicht der Fall. Der Primärstrahl ist scharf ausgeblendet und durchdringt nur einen kleinen zylinderförmigen Bereich der Probe. Die Intensität wird dabei im allgemeinen eine Funktion von r, dem Abstand von der Zylinderachse sein ($I_o(r)$) siehe Abb.7b.

Zerlegen wir das gesamte durchstrahlte Volumen in infinitesimale stäbchenförmige Elemente df. D, s.Abb 7c (D ist die Dicke der Probe), dann gilt Gleichung (1) für jedes dieser Elemente. Die gesamte Streuintensität ergibt sich als Integral hierüber.

$$I_{sc} = \frac{r_{el}^2 \cdot D}{R^2} \cdot \iint df\, I_o(r)\, \varepsilon(q) \qquad (\ldots$$

wobei $q=Q/V$ die Q-Funktion pro Volumeneinheit ist.+) Der Absorbtionseffekt ist hier vernachlässigbar, da bei den kleinen Streuwinkeln praktisch keine Unterschiede in den Strahlenwegen auftreten. Gestreute Strahlung und Primärstrahlung sind daher mit dem selben Absorptionsfaktor zu korrigieren, der bei der Bildung des Verhältnisses (Gleichung (3)) herausfällt.

+) Bei den hier untersuchten Strukturen sind die Kohärenzbereiche stets klein gegenüber dem durchstrahlten Volumen, so daß die Einführung einer Q-Funktion / Volumeneinheit sinnvoll ist.

Alle uns interessierenden Informationen hinsichtlich der Struktur sind enthalten in dieser Funktion ζ, deren Fouriertransformierte nach Gleichung (2) mit den beobachtbaren Intensitäten zusammenhängt.

$$\zeta(q) = \frac{I_{sc} \cdot R^2}{D\, r_{el}^2\, 2\pi \int I_o(r)\, r\, dr} \; (cm^{-3}) \qquad (3)$$

Wie oben beschrieben, wird bei jeder Aufnahme nicht I_o, sondern die von der Primärstrahlung auf dem Auffänger erzeugte und auf dem Film auffallende Fluoreszenzstrahlung ST gemessen (Abb.2). Wir müssen nur noch ST aus I_o ausrechnen.

Dazu haben wir eine Rotatormethode entwickelt, bei der die Intensität I_o auf einen rotierenden Film fällt, dessen Rotationsachse ca 1cm vom Primärstrahl entfernt ist [2] . Auf dem Film entsteht dann eine ringförmige Intensitätsverteilung I(r).

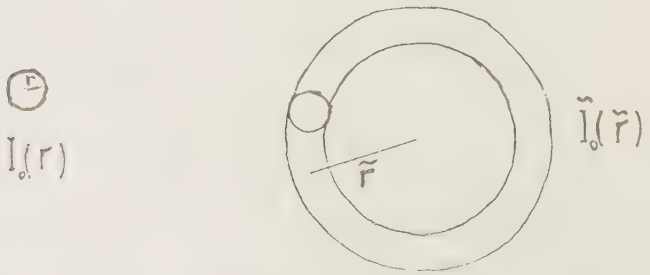


Abbildung 6 : Verschmierung der Intensität I_o auf dem Film.

($\tilde{r}$ ist der Abstand der Rotationsachse (Abb.8))
und es gilt der Zusammenhang

$$2\pi \int I_0(r)\, r\, dr = 2\pi \int \tilde{I}_0(\tilde{r})\, \tilde{r}\, d\tilde{r} \qquad (4)$$

da nach Gleichung (3) $\gamma(q)$ durch ein Intensitätsverhältnis gegeben ist, kommt es nicht auf die Einheiten an. Führen wir daher als Maßeinheit die Schwärzung SE ein, dann ist diese proportional zur Intensität x Belichtungszeit. Es gilt also, wobei K_1 die Gradationscharakteristik des Filmmaterials berücksichtigt.

1. Für die gestreute Strahlung

$$S_{sc} = K_1 I_{sc}(\vec{b})\, t_1 \qquad (5)$$

t_1 = Belichtungszeit des Streuexperiments

2. Für die Primärstrahlung

$$S_0(\tilde{r}) = K_1 \tilde{I}_0(\tilde{r}) \cdot t_2 \qquad (6)$$

t_2 = Belichtungszeit der Primärintensität

d.h. nach Gleichungen (4) und (6)

$$2\pi \int \tilde{I}_0(\tilde{r})\, \tilde{r}\, d\tilde{r} = \frac{2\pi}{K_1 t_2} \int \tilde{S}_0(\tilde{r})\, \tilde{r}\, d\tilde{r} \qquad (7)$$

Da das Beugungsbild im wesentlichen von der charakteristischen Strahlung (CuK_α) erzeugt wird, während im Primärstrahl das Bremsspektrum einen Beitrag zur Schwärzung liefert, muß dies letztere eliminiert wer-

den. Das erfolgte nach der Ross-Filter Methode [8] .

$$\tilde{I}_{o\,korr.}(\tilde{r}) = \tilde{I}_o(\tilde{r})_{Ni} - \tilde{I}_o(\tilde{r})_{Co} \qquad (8)$$

Bei dem Streuexperiment wurde zur Unterdrückung der K_β-Linie dasselbe Ni-Filter wie bei der Primärintensitätsmessung verwendet.

Ersetzt man nun in Gleichung (3) die Intensität I_{sc} und $I_o(r)$ durch die entsprechenden Schwärzungen, siehe Gleichungen (5) und (7), dann erhält man für $\mathcal{F}(q)$

$$\mathcal{F}(q) = \frac{t_2 \cdot R^2 \cdot S_{sc}(\tilde{b})}{t_1 \cdot r_{el}^2 \cdot D \cdot 2\pi \cdot \int \tilde{S}_o(\tilde{r})\,\tilde{r}\,d\tilde{r}} \quad (cm^{-3}) \qquad (9)$$

5. Eichung der Fluoreszenzstrahlung

Falls I_o während der Aufnahme und der Rotationsmessung konstant und dasselbe ist, reicht eine einmalige Messung der Primärintensität mit der Rotator Methode aus, um nach Gleichung (9) $\tilde{S}(\varrho)$ zu bestimmen. Andernfalls muß die Primärintensität zugleich mit der Streuintensität registriert werden, wie in Abschnitt 3 erläutert. Die hierzu verwendete Fluoreszenzmethode erfordert eine weitere Eichung. Die durch die Fluoreszenzstrahlung hervorgerufene Filmschwärzung ST ist proportional zum Integral über die Primärintensität und zur Belichtungsdauer t_1 und einem von den geometrischen Verhälnissen und der Fluoreszenzausbeute am Auffänger und der Gradationscharakteristik abhängiger Faktor K_2.

$$ST = K_2 \, 2\pi \int I_o(r) \, r \, dr \, t_1 \qquad (10)$$

Ersetzen wir hierin das Integral $2\pi \int I_o(r) \, r \, dr$ gemäß Gleichung (7) durch das Integral über die Schwärzung $\tilde{S}_o(\tilde{r})$ auf dem rotierenden Film, so folgt in Schwärzungseinheit SE

$$ST = \frac{K_2 \, 2\pi \int \tilde{S}_o(\tilde{r}) \, \tilde{r} \, d\tilde{r} \, t_1}{K_1 \cdot t_2} \quad (SE) \qquad (11)$$

also

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{t_1}{t_2} \, \frac{2\pi \int \tilde{S}_o(\tilde{r}) \, \tilde{r} \, d\tilde{r}}{ST} \quad (cm^2) \qquad (12)$$

Die Konstante K ist damit durch die beobachtbaren Schwärzungen $S_o(r)$ und ST zu ermitteln. In Tabelle I, II und III sind die hierzu durchgeführten Messreihen wiedergegeben. Die Messungen wurden 6mal wiederholt, wobei jeweils zuerst die Rotatormessung (Belichtungszeit t_2=60 sec) und anschließend die Messung der Fluoreszenzstrahlung (Belichtungszeit t_1=15 Std) durchgeführt wurde. Wegen der geringen Breite des Schwärzungringes wurde dabei

$$\int \tilde{S}_o(\tilde{r})\,\tilde{r}\,d\tilde{r} = \langle \tilde{r} \rangle \int \tilde{S}_o(\tilde{r})\,d\tilde{r} \qquad (13)$$

gesetzt.

Man kann nun mit Hilfe der Gleichung (12) in dem Ausdruck für $\mathcal{G}(q)$ (Gleichung (9)) das Integral $2\pi \int \tilde{S}_o(\tilde{r})\,\tilde{r}\,d\tilde{r}$ durch ST ersetzen und erhält schließlich die Gleichung

$$\mathcal{G}(q) = \frac{R^2 \cdot S_{sc}}{K \cdot r_{el}^2 \cdot D \cdot ST} \quad (cm^{-3}) \qquad (14)$$

die die Grundlage für die folgenden Anwendungen bildet. Umgekehrt kann man die Q-Funktion / Volumeneinheit durch inverse Fouriertransformation aus der Intensitätsfunktion

$$i(\vec{b}) = \frac{R^2 \cdot S_{sc}}{K \cdot r_{el}^2 \cdot D \cdot ST} \qquad (15)$$

gewinnen.

$$q(\vec{x}) = \mathcal{F}^{-1}\,(i(\vec{b})) \qquad (16)$$

Tabelle I

Bestimmung der Eichungskonstante

Filmnr.	$\langle r \rangle$ (cm)	$\int S_o d\tilde{r}$	$\langle r \rangle \int S_o d\tilde{r}_{Co}$
1	0,90	9,7	8,73
2	0,906	9,4	8,52
3	0,906	10,2	9,24
4	0,905	10,45	9,46
5	0,91	9,45	8,6
6	0,9	9,9	8,91
		Mittelwert	$\langle 8,91 \rangle$

Diese Aufnahmen wurden Co-gefiltert

Tabelle II

Filmnr.	$\langle \tilde{r} \rangle$ (cm)	$\int \tilde{S}_o d\tilde{r}$	$\langle r \rangle \int \tilde{S}_o d\tilde{r}_{Ni}$
1	0,9	38,4	34,56
2	0,905	36,7	33,21
3	0,915	37,87	34,65
4	0,931	37,8	35,19
5	0,892	37,9	33,81
6	0,91	37,9	34,49
		Mittelwert	$\langle 34,32 \rangle$

Diese Aufnahmen wurden Ni-gefiltert

Tabelle III

Tabelle für die Fluoreszenzstrahlung

Filmnr.	ST (SE)
1	7,7
2	8
3	7,8
4	7,7
5	8,1

Mittelwert: 7,86

Wir setzen die Werte der Tabelle in die Gleichung (12) ein,

$$K = \frac{t_1 \; 2\pi \langle r \rangle \int \tilde{S}_0(\tilde{r})\, d\tilde{r}}{t_2 \; ST \; \ddot{U}} \quad cm^2$$

wobei $\ddot{U}=200$ das Übersetzungsverhältnis ist, und bekommen für die Eichungskonstante: $K = 91{,}41\ cm^2$

6. Anwendung auf ein Zweiphasensystem

Wir betrachten ein Zweiphasensystem mit den Elektronendichten ρ_1 und ρ_2, und ihren Volumenanteilen V_1 und V_2 [4] , [5] , [6] .
Sind die beiden Phasen (Gesamtvolumen V) mit einer hinreichend großen Unordnung räumlich verteilt, dann wird die Q-Funktion einem konstanten Wert zustreben $Q_\infty = q_\infty \cdot V$ sobald ihr Argument $\vec{x}$ groß ist gegenüber einer charakteristischen Länge a (bei nichtisotropen Systemen kann diese Größe für verschiedene Richtungen des Vektors $\vec{x}$ verschieden sein).
Eine wichtige Information über das Zweiphasensystem ist durch die Differenz $q(o)-q_\infty$ gegeben. Sind ρ_1 und ρ_2 die Elektronendichten der beiden Phasen mit den Volumenanteilen

$$w_1 = V_1/V \quad \text{und} \quad w_2 = V_2/V \,, \tag{17}$$

dann folgt aus der Definition der Q-Funktion

$$q(\vec{x}) = \frac{1}{V}\int \rho(\vec{y})\rho(\vec{y}-\vec{x})\,dv_y \tag{18}$$

speziell

$$q(o) = \frac{1}{V}\int \rho^2(\vec{y})\,dv_y = \langle\rho^2\rangle \tag{19}$$

sowie

$$q_\infty = \left[\frac{1}{V}\int \rho(\vec{y})\rho(\vec{y}-\vec{x})\,dv_y\right]_{|x|\gg a} = \langle \rho(\vec{y})\rho(\vec{y}-\vec{x})\rangle_{|\vec{x}|\gg a}$$

Auf Grund der Beziehung $|\vec{x}| \gg a$ kann davon ausgegangen werden, daß keine Korrelation zwischen den Dichten am Orte $\vec{y}$ und $\vec{y}-\vec{x}$ besteht, so daß der Mittelwert des Produktes durch das Produkt der Mittelwerte ersetzt werden darf:

$$\langle \rho(\vec{y})\,\rho(\vec{y}-\vec{x})\rangle = \langle \rho(\vec{y})\rangle\langle \rho(\vec{y}-\vec{x})\rangle = \langle \rho\rangle^2 \qquad (20)$$

und folglich

$$q_\infty = \langle \rho\rangle^2 \qquad (21)$$

Für die Differenz erhalten wir dann

$$q(o) - q_\infty = \langle \rho^2\rangle - \langle \rho\rangle^2 \qquad (22)$$

Zur experimentellen Bestimmung dieser Größe aus i(b) ist zu bemerken, daß der konstante asymptotische Wert q_∞ lediglich einen Intensitätsbeitrag bei kleinen Streuwinkeln liefert, der vom Primärstrahl nicht zu trennen und daher nicht beobachtbar ist , zieht man den in Gleichung (16) ab, dann gilt statt dessen

$$q(\vec{x}) - q_\infty = \mathcal{F}^{-1}\, i_{obs}(\vec{b}) \qquad (23)$$

speziell ist

$$q_o - q_\infty = \int i_{obs}(\vec{b})\,dv_b \equiv \mathcal{F} \qquad (24)$$

und damit ist

$$\langle \rho^2\rangle - \langle \rho\rangle^2 = \mathcal{F} \qquad (25)$$

direkt beobachtbar.

Dieser allgemeingültige Zusammenhang nimmt für das Zweiphasenmodell eine besonders einfache Form an. Es ist hier

$$\langle \rho^2 \rangle = w_1 \rho_1^2 + w_2 \rho_2^2$$
$$\langle \rho \rangle^2 = (w_1 \rho_1 + w_2 \rho_2)^2 \qquad (26)$$

also wegen $w_2 = 1 - w_1$

$$\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2 = w_1 (1 - w_1) (\rho_1 - \rho_2)^2 \qquad (27)$$

In dem Intensitätsintegral $\mathcal{J}$ steckt also eine Information über die Volumenanteile der Phasen falls ihre Elektronendichten bekannt sind oder eine Information über die Elektronendichtedifferenz bei bekannten Volumenanteilen.

Um dieses Integral unter Benutzung der Gleichung (15) auszuwerten, muß der b-Vektor in die Filmkoordinaten umgerechnet werden (s.Abb.5).

Für den Streuvektor $\vec{b}$ gilt allgemein

$$\vec{b} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_o}{\lambda} \qquad (28)$$

wobei λ die Wellenlänge ist und $\vec{S}_o$ bzw. $\vec{S}$ Einheitsvektoren in Richtung der einfallenden und gestreuten Strahlen sind. In unserem Fall gilt

$$\vec{S}_o = (0, 0, 1)$$
$$\vec{S} = (x/R, y/R, 0) \qquad (29)$$

x, y sind kartesiche Koordinaten auf dem Film und R dessen Abstand vom Präparat.

Der geschwärzte Film liefert einen, im Fall der Kleinwinkelstreuung praktisch ebenen Schnitt durch die eigentlich dreidimensionale Intensitätsfunktion i(b). Unter der Voraussetzung, daß diese rotationssymmetrisch in Bezug auf die y-Achse ist, läßt sich das benötigte Volumenintegral (Gleichung (24)) aus diesem Schnitt folgendermaßen berechnen

$$\int i_{obs}(\vec{b})\,dv_b = 2\pi \int_0^{\infty} db_x \int_{-\infty}^{+\infty} db_y\, b_x\, i_{obs}(b_x, b_y, 0) \qquad (30)$$

aus Gleichung (25) und (26) folgt dann

$$b_x = x/R\lambda \qquad \text{und} \qquad b_y = y/R\lambda \qquad (31)$$

und durch Substitution und unter Berücksichtigung der Gleichung (15) erhalten wir

$$\int i_{obs}(b)\,dv_b = \frac{R^2}{(R\lambda)^3 \cdot K \cdot r_{el}^2 \cdot D \cdot S \cdot T \cdot \ddot{U}^3}\, 2\pi \int_0^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \; x \; S_{sc}(x,y) \qquad (32)$$

wobei Ü das Übersetzungsverhältnis ist.

7. Test des Verfahrens anhand von Goldsol

Als Testsubstanz für das Verfahren wurde zunächst eine Probe aus Goldsol untersucht, deren Goldgehalt $C=2{,}40\ g/cm^3$ bekannt war+) [16].
Aus den bekannten Massendichten von Gold und Wasser sowie deren Elektronenzahlen erhält man für die mittleren Elektronendichten folgende Werte:

$$\rho_{H_2O} = 3{,}3266 \cdot 10^{23} \quad (cm^{-3}) \quad \text{und}$$

$$\rho_{Au} = 4{,}6399 \cdot 10^{24} \quad (cm^{-3}) \quad \text{d.h.}$$

$$(\rho_{Au} - \rho_{H_2O})^2 = 1{,}8552 \cdot 10^{49} \quad (cm^{-6}) .$$

Bezeichnen wir den Volumenanteil des Goldes mit w_{Au}, dann folgt aus Gleichung (22), (15) und (32) sowie mit den Größen $\ddot{U} = 50$,

$ST = 1{,}17$ SE, $D = 0{,}155$ cm, $K = 91{,}41\ cm^2$, $R = 39{,}75$ cm

die Beziehung

$$W_C(i-W_C) = \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{r_{el}^2} \cdot \frac{1}{D} \cdot \frac{1}{\lambda^3} \cdot \frac{1}{ST} \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{\ddot{U}^3} \cdot 4\pi \int S(r) r^2 dr (\rho_1 - \rho_2)^2$$

dabei wird das Integral von (32)

$$2\pi \int_0^{\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \; x \; S_{sc}(x,y)$$

in Polarkoordinaten ausgedrückt. Man erhält

$$2\pi \int_0^{\infty} r\,dr \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} d\phi \; r \cos\phi \; S_{sc}(r)$$

+) Herrn Dr. Wandelborg von der Bundesanstalt für Materialprüfung bin ich für diese Angaben dankbar

oder

$$4\pi\int S_{sc}(r)\,r^2\,dr$$

Wir erhalten also die folgende Tabelle:

Tabelle IV

Photometer-kurve	$\int Sr^2dr$	w_{Au}	C g/cm^3
1	4695	$1{,}3485\ 10^{-4}$	$2{,}60\ 10^{-3}$
2	4561	$1{,}3101\ 10^{-4}$	$2{,}53\ 10^{-3}$
3	4449	$1{,}2779\ 10^{-4}$	$2{,}40\ 10^{-3}$
4	4161	$1{,}951\ 10^{-4}$	$2{,}30\ 10^{-3}$
5	4716	$1{,}3545\ 10^{-4}$	$2{,}61\ 10^{-3}$

Die durch unser Meßverfahren erhaltene Konzentration entspricht den angegebenen Werten von Goldsol.

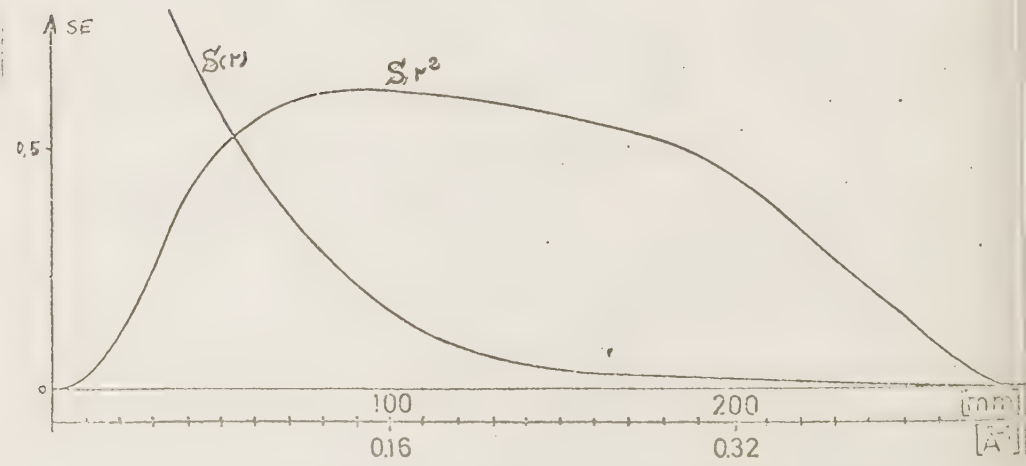


Abbildung 9 : Gemessene Kleinwinkelstreuung S(r) als Funktion von r auf dem Film

8. Anwendung auf Polyäthylen

Von besonderem Interesse ist die Anwendung der absoluten Intensitätsmessung auf die teilkristallinen Substanzen wie z.B. Polyäthylen [4], [5], [6]. Wir untersuchten eine Probe aus 11fach verstrecktem und bei 120°C getemperten Material (Lupolen 6001 H). Zur Ermittelung der Größe $\mathfrak{J}$ Gleichung (24) und (32) wurden 4 Filme ausgewertet, deren Ergebnisse in Tabelle V aufgeführt sind, mit D = 0,129 cm, K = 91,41 cm^2 Ü = 20 und R = 40,15 cm.

Tabelle V

Filmnr.	$\int S(r) r^2 dr$	ST (SE)	$\mathfrak{J}$ (cm^{-6})
1	260	8,7	$1{,}7314\ 10^{44}$
2	640	21,5	$1{,}7246\ 10^{44}$
3	260	8,5	$1{,}7721\ 10^{44}$
4	236	8,4	$1{,}6277\ 10^{44}$

Man erhält für den Mittelwert: $\mathfrak{J} = (1{,}71 \pm 0{,}03)\ 10^{44}\ cm^{-6}$

Wie in Abschnitt 5 gezeigt wurde, haben wir damit eine direkte Information über die mittlere quadratische Dichteschwankung $\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2$ gewonnen. Diese hängt empfindlich von der Dichtedifferenz zwischen den kristallinen und amorphen Bereichen sowie vom Dichteverlauf in den Übergangsgebieten ab.

Die Annahme eines scharfen Übergangs (Zweiphasenmodell) führt beispielsweise zu einem Wert für $\langle\rho^2\rangle - \langle\rho\rangle^2$, der mehr als doppelt so groß ist wie der von uns gefundene experimentelle Wert. Hierzu setzen wir in Gleichung (27) für die Elektronendichten ρ_1 und ρ_2 die aus der Literatur bekannten Werte für die 'kristalline' und 'amorphe' Phase

$$\rho_c = 0{,}9988 \ \text{g/cm}^3 \cdot \mu$$
$$\rho_a = 0{,}8503 \ \text{g/cm}^3 \cdot \mu \qquad (34)$$

ein, wobei

$$\mu = \frac{\text{Elektronendichte}}{\text{Massendichte}} = \frac{8}{14 \ 1{,}67 \ 10^{-24} \ \text{g}} \qquad (35)$$

$$= 3{,}422 \ 10^{23} \ \text{g}^{-1}$$

der Umrechnungsfaktor aus der Massendichte in die Elektronendichte ist. Es ist also

$$(\rho_c - \rho_a)^2 = (0{,}1485 \cdot 3{,}422)^2 \ 10^{46} = 2{,}58 \ 10^{45} \ (\text{cm}^{-6}). \qquad (35a)$$

Ferner benutzen wir für den Volumenanteil der 'kristallinen' Phase w_c den Wert

$$w_c = 0{,}83 \qquad (36)$$

der sich aus der Bestimmung der makroskopischen Dichte gemäß der Gleichung

$$\bar{\rho} = w_c \rho_c + (1 - w_c) \rho_a \qquad (37)$$

berechnet und auch durch andere Messungen (zweidimensionale Analyse, NMR [16] [ ] , bestätigt wird.

Es ergibt sich dann nach Gleichung (27) der Wert

$$(\langle\rho^1\rangle - \langle\rho\rangle^2)_{\text{Zweiphasenmodell}} = 3{,}64\ 10^{44}\ \text{cm}^{-6} \qquad (38)$$

Diese Diskrepanz führt zu der zwingenden Schlußfolgerung, daß die mittlere Dichtedifferenz zwischen den beiden Phasen wesentlich geringer ist als es den Literaturwerten (Gleichung (34)) entspricht. Hierfür kommen zwei Ursachen in Betracht:

1. Die 'amorphe' Dichte für teilkristallines Polyäthylen im festen Zustand ist nicht direkt bestimmbar, sondern wird durch Extrapolation aus den Werten für die Schmelze gewonnen. Es wäre denkbar, daß insbesondere in verstreckten Proben die sogenannten amorphen Bereiche eine höhere Ordnung als im Schmelzzustand und damit auch eine höhere Dichte aufweisen.

2. Wie aus der zweidimensionalen Analyse der Röntgenkleinwinkelstreuung seit langem bekannt ist, muß ein kontinuierlicher Übergang zwischen den beiden Phasen angenommen werden [17], [18] [9]. Dies kann mathematisch durch Faltung einer 'schwarz weiß' Struktur mit einer geeigneten Verschmierungsfunktion g berücksichtigt werden, und führt gleichfalls zu einer Erniedrigung der Größe $\langle\rho^1\rangle - \langle\rho\rangle^2$

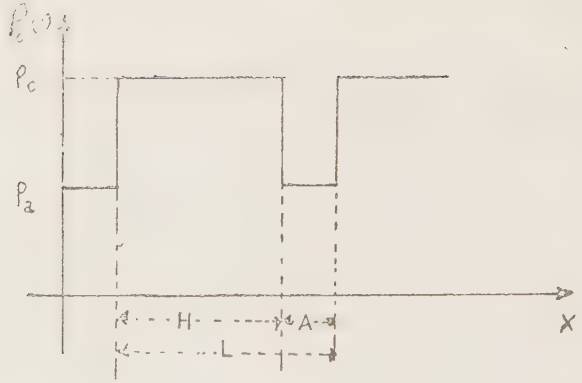


Abb. 9a

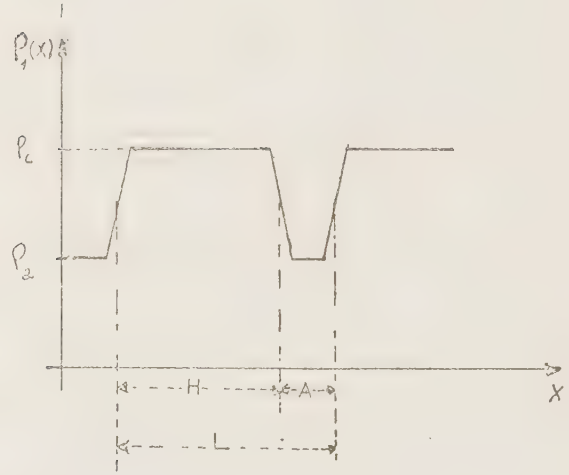


Abb. 9b

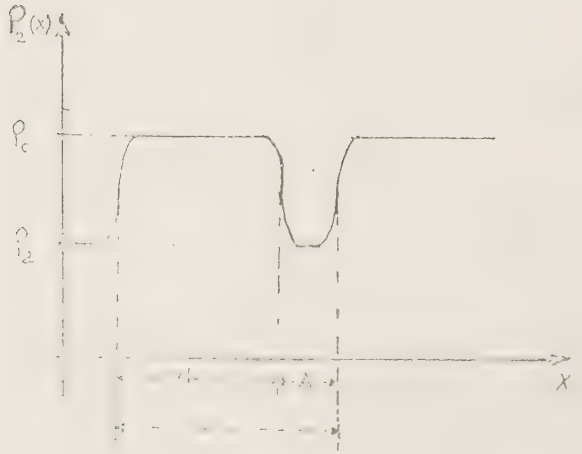


Abb. 9c

Dichteverlauf bei versch. Verschmierung.

Wir wollen zunächst an den Werten für ρ_c und ρ_a (Gleichung (34)) festhalten und den Einfluß des Übergangsgebiets auf die mittlere quadratische Dichteschwankung untersuchen. Wir können dabei die Elektronendichte als Funktion einer Variablen (x) ansehen und setzen die mittlere Ausdehnung der kristallinen Bereiche (in Verstreckungsrichtung) gleich H, die der amorphen Bereiche gleich A. Der Kristallinitätsgrad w_c ist dann durch

$$w_c = \frac{H}{L} \qquad (L = H + A) \qquad (39)$$

und entsprechend der amorphe Anteil w_a durch

$$w_a = \frac{A}{L} \qquad \text{definiert.} \qquad (40)$$

Dem Zweiphasenmodell entspricht ein Elektronendichteverlauf $\rho_o(x)$, wie er in Abbildung 9a dargestellt ist. Die Faltung von $\rho_o(x)$ mit einer Rechteckfunktion [14]

$$g_1(x) = \begin{cases} 1/\Delta L & \text{für } |x| \leq \frac{\Delta L}{2} \\ 0 & \text{für } |x| > \frac{\Delta L}{2} \end{cases} \qquad (41)$$

ist in Abb.9b, die Faltung mit einer Gaußfunktion

$$g_2(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\beta} e^{-\frac{1}{2}\frac{x^2}{\beta^2}} \qquad (42)$$

in Abb.9c wiedergegeben.

In diesem Fall ist der Dichteverlauf durch die Fehlerfunktion

$$\mathrm{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-t^2} dt \qquad (43$$

bestimmt; denn die Faltung einer Stufenfunktion mit einer Gaußfunktion ergibt

$$\rho(x) = \rho_a + \Delta\rho \int_{-\infty}^{0} dy\, g_2(x-y) \qquad (44$$

Durch Substitution $x - y = z$ erhält man für das Integral

$$\int_{-\infty}^{0} dy\, g_2(x-y) = \int_x^{\infty} dz\, g_2(z) \qquad (45$$

Berücksichtigt man, daß $g_2(x)$ eine gerade Funktion und auf 1 normiert ist, so folgt aus (Gleichung (45))

$$\int_x^{\infty} dz\, g_2(z) = \frac{1}{2} - \int_0^x dz\, g_2(z) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\,\mathrm{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{2}\,\beta}\right) \qquad (46$$

also

$$\rho_2(x) = \rho_a + \frac{1}{2}\,\Delta\rho \left[1 - \mathrm{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{2}\,\beta}\right)\right] \qquad (47$$

In jedem Fall aber ist eine dem scharfen Übergang verschmierende Funktion $g(x)$ auf 1 normiert:

$$\int g(x)\,dx = 1 \qquad (47a$$

Wie in Anhang I gezeigt wird, ändert sich bei Faltung mit einer Funktion $g(x)$ ganz allgemein $\langle\rho^2\rangle - \langle\rho\rangle^2$ folgendermaßen:

$$\langle\rho^2\rangle - \langle\rho\rangle^2 = \Delta\rho^2 \left[\frac{1}{L}\int_{-A}^{+A} dx\,(A - |x|)\,\frac{2}{L}\,g(x) - \frac{A^2}{L^2}\right] \qquad (48$$

Vorausgesetzt wurde dabei nur, daß die Ausdehnung des Übergangsgebietes hinein in die kristalline bzw. [illegible] kleiner als die Hälfte der Ausdehnung L - A bzw. A dieser Phasen ist. Es bleibt dann innerhalb der kristallinen bzw. amorphen Phase immer noch ein, wenn auch noch so kleines Gebiet konstanter Dichte ρ_c bzw. ρ_a (s.Abb.10). Dann kann man die Integrationsgrenzen in Gleichung (48) auf $\pm\infty$ ausdehnen.

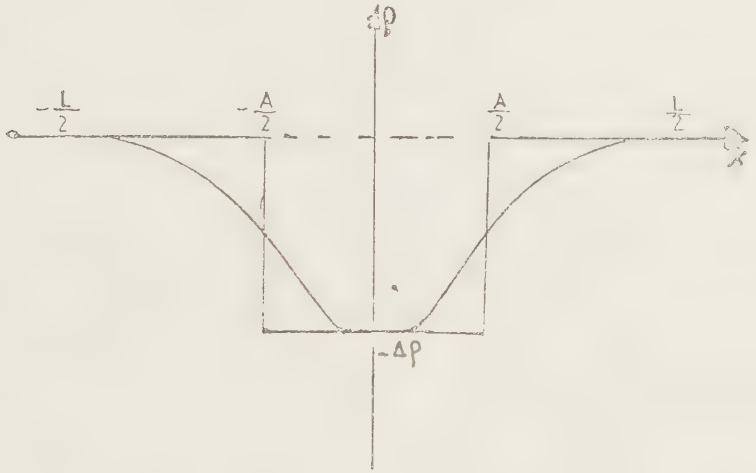


Abbildung 10

Man erhält für das Integral in Gleichung (48)

$$A - \langle |x| \rangle_{\frac{1}{g}} \qquad (49)$$

wobei

$$\langle |x| \rangle_{\frac{1}{g}} = \int_{-\infty}^{+\infty} |x| \ddot{G}(x) dx \qquad (50)$$

ein Maß für die Breite der $\frac{1}{g}$-Funktion ist.

Gleichung (48) nimmt dann folgende Form an

$$\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2 = \left[\frac{A}{L} - \frac{A^2}{L^2} - \frac{\langle |x| \rangle_g^2}{L} \right] \Delta\rho^2 \qquad (51)$$

Falls die in Gleichung (41) definierte Größe ΔL klein ist sowohl gegen A als auch gegen H= L-A erhalten wir

$$\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2 = \left[W_a W_c - \gamma \right] \Delta\rho^2 \qquad (52)$$

mit $$\gamma = \frac{\langle |x| \rangle_g^2}{L}$$

Im Fall eines scharfen Übergangs ist $\tilde{g}(x)$ eine Punktfunktion, ist $\langle |x| \rangle_g$ also gleich Null, Gleichung (51) nimmt dann die aus der Literatur bekannte Gestalt mit $\langle |x| \rangle = o$ an [10]. Für die beiden oben genannten anderen Fälle in denen g(x) eine Rechteckfunktion g_1 bzw. eine Gaußfunktion g_2 ist, erhält man für die Größe γ die Werte

$$\gamma_1 = \frac{1}{L} \int \tilde{g}(x) |x| dx = \frac{1}{L} \cdot \frac{1}{\Delta L} \int_{-\Delta L}^{+\Delta L} \left(1 - \frac{|x|}{\Delta L}\right) |x| dx = \frac{1}{3} \frac{\Delta L}{L} \qquad (53_1)$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{L} \int \tilde{g}(x) |x| dx = \frac{1}{L} \frac{1}{2\sqrt{\pi}\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2/\beta^2} |x| dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\beta}{L} \qquad (53_2)$$

Eine durch die Gaußfunktion $g_2(x)$ definierten Übergang entspricht also im Hinblick auf die Änderung der Größe $\langle \rho \rangle - \langle \rho \rangle^2$ einem linearen Übergangsbereich von

$$\Delta L = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \beta$$

$$\rho = \rho_a + \frac{1}{2}\Delta\rho\left[1 - \operatorname{erf}\frac{x}{\sqrt{2}\beta}\right]$$

Abbildung 10a Verschmierung mit einer Gaußfunktion

Wir wollen nun prüfen, wie groß der Wert von γ sein müßte, um den experimentell gefundenen Wert $1{,}71 \cdot 10^{44}$ cm^{-6} für $\langle\rho^2\rangle - \langle\rho\rangle^2$ zu erklären. Für ein Zweiphasenmodell mit **scharfem** Übergang $\gamma = 0$ ergab sich (Gleichung (38)) der Wert $3{,}64\ 10^{44}$ cm^{-6}. Gemäß Gleichung (51) mußte also

$$\frac{w_c\ w_a - \gamma}{w_c\ w_a} = \frac{1{,}71}{3{,}64} = 0{,}47$$

d.h. $\gamma = 0{,}53 \cdot w_c \cdot w_a = 0{,}53 \cdot 0{,}83 \cdot 0{,}17 = 0{,}075$ sein. Für den Fall des linearen Dichteverlaufs im Übergangsgebiet ergibt sich mit $L = 270$ Å+) für dessen Ausdehnung nach Gleichung (53) dann $\Delta L = 60{,}6$ Å, was einem ß-Wert von 17,9 Å entspricht.
In Abbildung 10a und 10b ist der Dichteverlauf für diese Werte dargestellt, wobei sich zeigt, daß infolge der Überlappung der Beträge, die von den beiden Grenzen des amorphen Bereichs herrühren, der Wert ρ_a, von dem wir ausgegangen waren, überhaupt nicht erreicht wird. In diesem Fall ist die Näherung, die von der Gleichung (48) zur Gleichung (51) führt, strenggenommen nicht mehr zulässig. Der dadurch bedingte Fehler ist jedoch bis zu γ-Werten von 0,10 nicht sehr gravierend. Dies zeigt Tabelle VI++) (s.Abb.11)

+) Für diese Angabe danke ich Frau Dr. Loboda-Cackovic

++) Zur Auswertung der Formel (48) siehe Anhang II

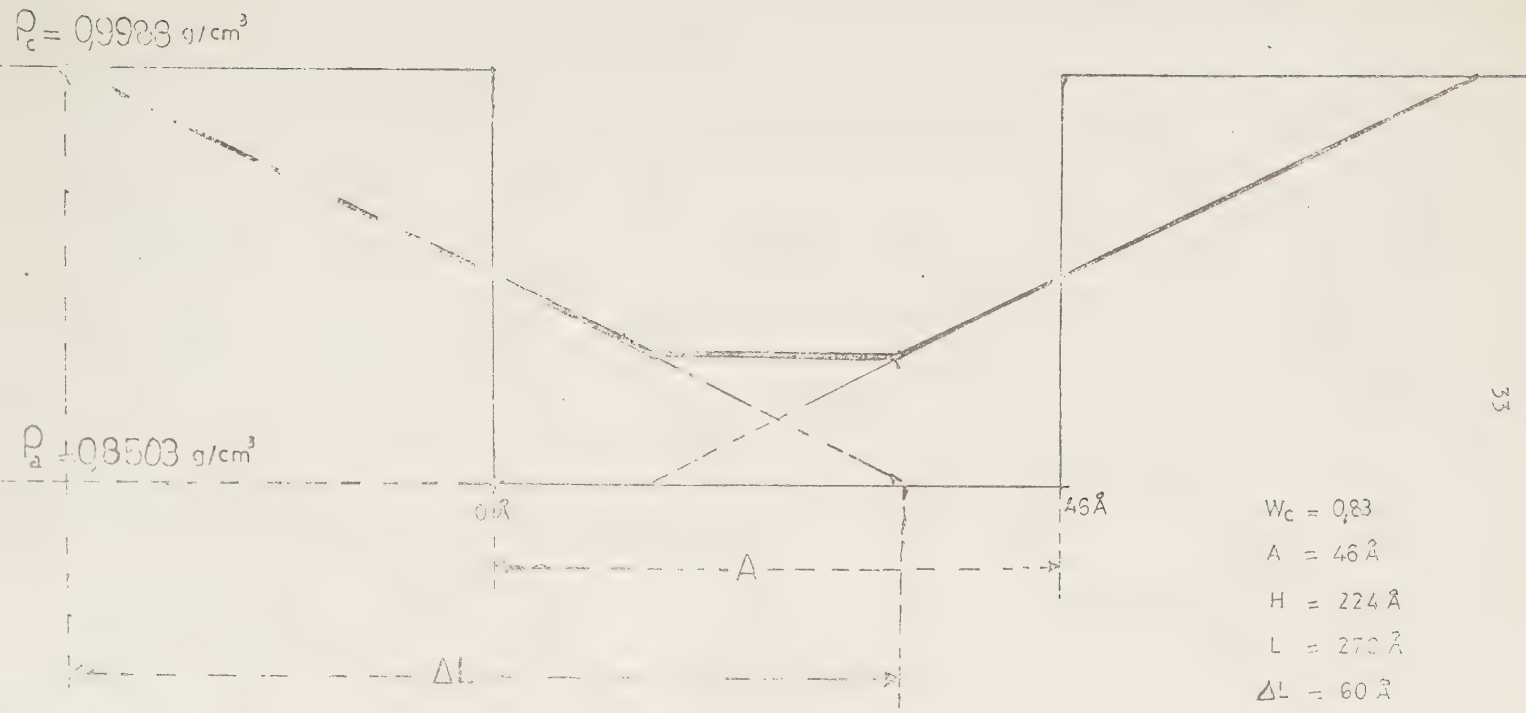
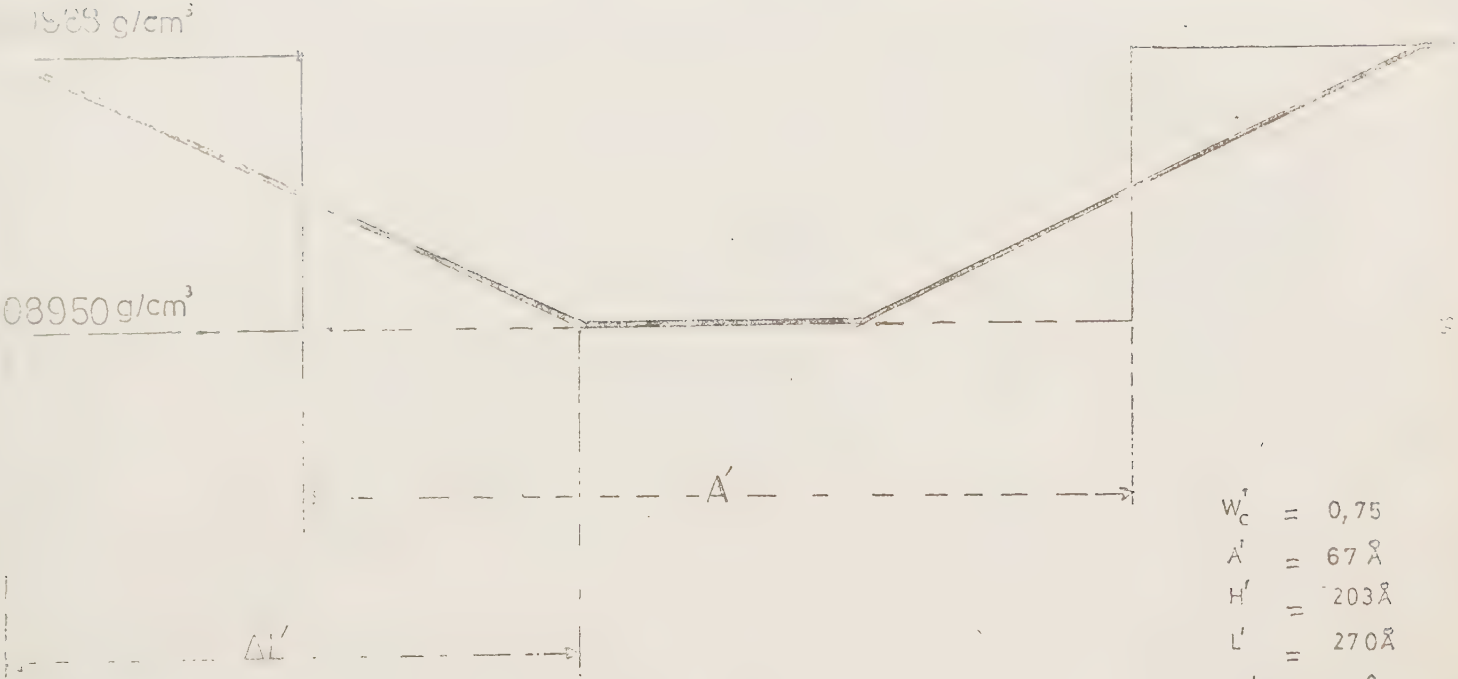


Abbildung 10 b Verschmierung mit einer Rechteckfunktion



$W_c' = 0,75$

$A' = 67$ Å

$H' = 203$ Å

$L' = 270$ Å

$\Delta L' = 42$ Å

Tabelle VI

γ	$w_a w_c - \gamma$	$\frac{\langle\rho^2\rangle - \langle\rho\rangle^2}{\Delta\rho^2}$ für $g=g_1$	für $g=g_2$
0,00	0,1411	0,1411	0,1411
0,01	0,1311	0,1311	0,1311
0,02	0,1211	0,1211	0,1211
0,03	0,1111	0,1111	0,1111
0,04	0,1011	0,1011	0,1011
0,05	0,0911	0,0911	0,0912
0,06	0,0811	0,0811	0,0817
0,07	0,0711	0,0716	0,0729
0,08	0,0611	0,0631	0,0649
0,09	0,0511	0,0557	0,0579
0,10	0,0411	0,0492	0,0513

in der für verschiedene γ die exakten Werte (Gleichung (48)) dem Näherungsausdruck (51) gegenübergestellt sind. Der Wert von γ der den experimentellen Wert für $\langle\rho^2\rangle - \langle\rho\rangle^2$ liefert, ändert sich hierdurch geringfügig:

$$\gamma_{korr} = 0{,}077$$

In Abbildung 11 sind die Kurven für $\langle\rho^2\rangle - \langle\rho\rangle^2/\Delta\rho^2$ eingezeichnet.

Es zeigt sich also, daß wir gezwungen sind, einen verhältnismäßig breiten Übergangsteil anzunehmen, falls

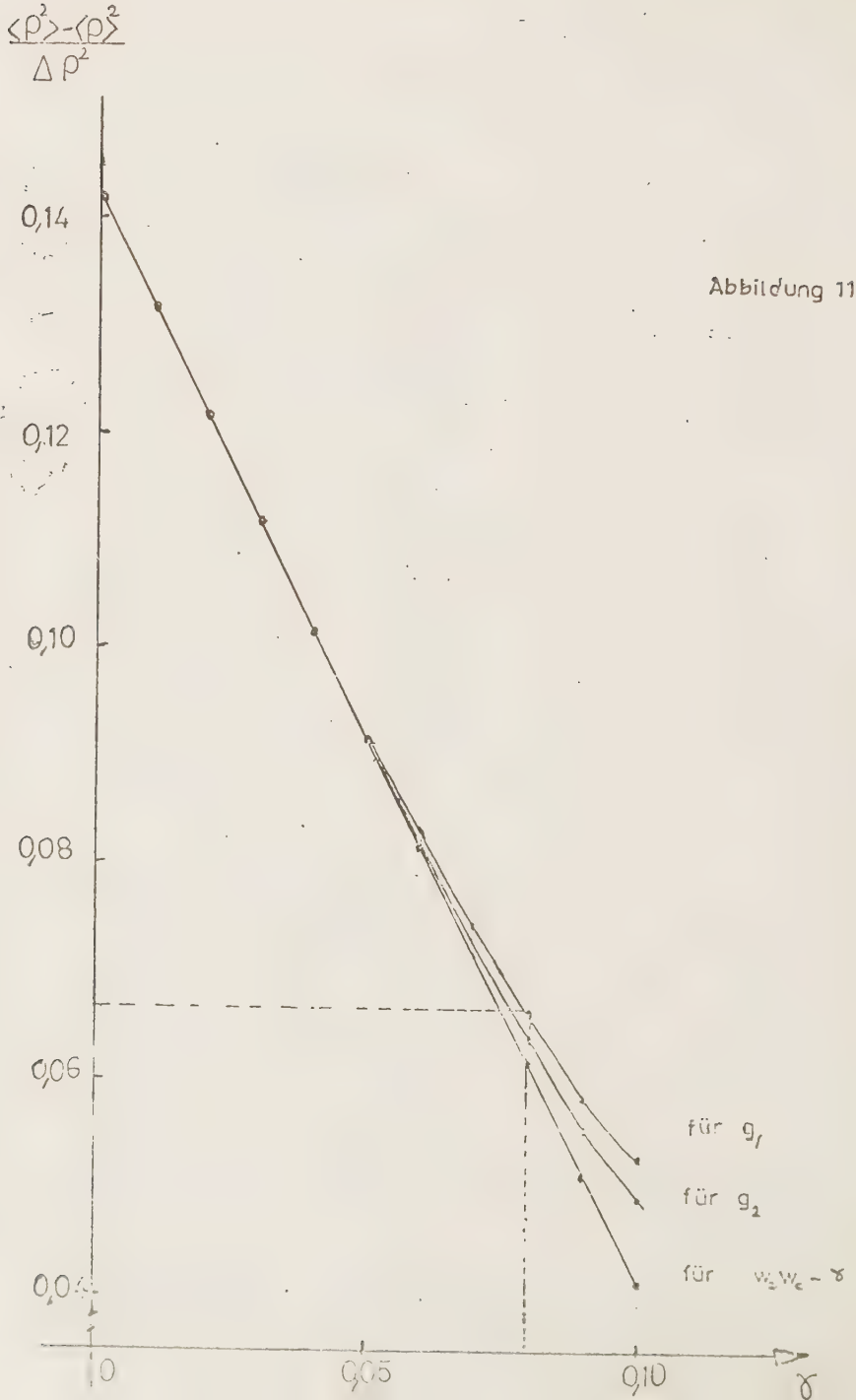


Abbildung 11

wir an den Tabellenwerten für die Dichte festhalten. Dies erscheint allerdings angesichts Abb.10b etwas fragwürdig, weil sich die amorphe Dichte ρ_a als reine Rechengröße herausstellt, die tatsächlich in dem amorphen-Bereich gar nicht anzutreffen ist. Die Nebenbedingung in Gleichung (51) ist also nicht erfüllt. Viel mehr würde man aus diesen Kurven eine wirkliche Dichte der amorphen Bereiche ρ'_a ablesen, die etwa ein Drittel der Differenz $\rho_c - \rho_a$ höher liegt als ρ_a entsprechend etwa 0,90 g/cm^3

$$\rho'_a = \rho_a + 1/3 \cdot (\rho_c - \rho_a) \qquad (54$$

Die Abbildung muß man so interpretieren, daß das Übergangsgebiet etwas schmaler wird, während sich die amorphen Bereiche auf Kosten der kristallinen ausdehnen, falls man die Kristallinität durch Stufenfunktion definieren will. Aus Abbildung 10c entnehmen wir die modifizierten Werte

$$A' = 67\ \text{Å}, \quad H' = L-A = 203\ \text{Å}, \quad w'_c = H'/L = 0,75$$
$$\Delta L' = 42\ \text{Å} \text{ entsprechend } \beta \approx 12\ \text{Å}, \qquad (55$$

setzt man diese neuen Werte in Gleichung (51) ein, ergibt sich aus (35a) und (53$_3$)

$$\frac{\pi}{3} = 1,71\ 10^{44} = (\rho_c - \rho'_a)\ (0,75 \cdot 0,25 = 1/3 \cdot 42/270)$$

und daraus $\rho'_a = 0,8950$.

Die sogenannte 'Kristallinität' erniedrigt sich also gegenüber dem Wert 0,83 um rund 10%, weil sich ρ_a gemäß Gleichung (54) um 1/3 dem Wert ρ_c genähert hat. Die mittlere Dichte $\overline{\rho}$, aus der w_c bestimmt wurde, bleibt natürlich auch mit den modifizierten Werten im Einklang, da ja am Dichteverlauf selbst nichts geändert wurde. Hieraus ersieht man schon, daß die unter Annahme einer schwarz - weiß Struktur definierten Kristallinität keinen physikalischen Sinn mehr hat. Man sieht also, daß beide Lösungen Abb. 10b und 10c die selbe Struktur auf verschiedene Weise beschreiben und daß die so erhaltene ρ_a nur dann einen physikalischen Sinn hat, wenn die Bedingung $\Delta L < A$ erfüllt ist. Das ist aber nur in Abbildung 10c erfüllt, nicht aber in Abbildung 10b.

Das wichtige Ergebnis dieser Untersuchung ist also, daß infolge der Gleichung (37) selbst bei bekannter mittlerer Dichte $\overline{\rho}$ und kristalliner Dichte ρ_c, die Kristallinität w_c vom Wert von ρ_a abhängt, in dem mit wachseneder w_c, ρ_a gleichfalls größer werden muß. Die aus der absoluten Messung der Kleinwinkelstreuung gewonnene Größe $\langle\rho^2\rangle - \langle\rho\rangle^2$ hängt gemäß (51) entscheidend auch von dem Übergangsgebiet ΔL ab. Erhöhung der Kristallinität H/L über einen zulässigen Wert $(1-H/L) = A/L < \Delta L/L$, vergrößert ΔL, so daß schließlich wie in Abbildung 10b eine Überlappung beider Übergangsgebiete stattfindet, die in Gleichung (51) zu einem großen ΔL und zu kleinen ρ_a führt

und eine Kristallinität w_c=0,83 nur dann einen physikalischen Sinn hätte, wenn man den größten Teil des Übergangsgebietes ΔL der kristallinen Phase zusprechen wollte. Die physikalisch sinnvolle Lösung ist offensichtlich durch die Werte in Gleichung (55) entsprechend Abbildung 10c gegeben. Nur bei Verwendung der bisher in der Literatur bekannten Gleichung (27) mit γ=0 kommt man im vorliegenden Fall zu einer hohen Kristallinität w_c=0,83, weil man fälschlicherweise die Dichte der amorphen Phase der einer Schmelze gleichgesetzt hat. Die exakte Analyse liefert w_c=0,75 mit einem 42 Å großen Übergangsgebiet und einer höheren amorphen Dichte. 'Kristallinität' ist dann dadurch definiert, daß die eine Hälfte des Übergangsgebietes der kristallinen, die andere Hälfte der amorphen Phase zugeschrieben wird, dabei aber in Gleichung (51) der dritte Term in der Klammer nicht vergessen werden darf.

9. Z U S A M M E N F A S S U N G

Eine absolute Intensitästmessung wird dadurch bewirkt, daß die auf dem Auffänger einer Punktkleinwinkelkammer erzeugte Fluoreszenzstrahlung gleichzeitig mit der Kleinwinkelstreuung der untersuchten Probe auf dem Film gebracht wird. Damit werden zeitliche Schwankungen der Röntgenintensität eliminiert. Am Beispiel von kolloidem Gold wird die Methode erfolgreich auf ihre Brauchbarkeit getestet. Eine neue Gleichung wird abgeleitet, in der die integral gestreute Kleinwinkelstreuung nicht nur von Kristallinität und Differenz der Dichte zwischen kristalliner und amorpher Phase, sondern auch von der Ausdehnung des Übergangsgebietes zwischen beiden abhängt. Falls das Übergangsgebiet kleiner ist als die Dicke der kristallinen (amorphen) Schichten im Zweiphasenmodell, ein Gebiet konstanter kristalliner (amorpher) Dichte also wirklich besteht, kommt man zu eindeutigen Aussagen über Größen und Dichte der amorphen Phase. Am Beispiel von 11fach verstrecktem linearen Polyäthylen kommt man zu dem Ergebnis, daß die Dichtedifferenz zwischen amorphen und kristallinen Phase um 1/3 kleiner ist als , wie bisher angenommen. Die amorphe Dichte ist also nicht gleich der Schmelze. Man findet für $_a$ statt deswer in der Schmelze zu 0,8503g/cm^3, in verstreckter Ma- eindeutig einen höheren Wert von $_a$=0,8950g/cm^3

Teilt man die eine Hälfte des Übergangsgebietes der amorphen, die andere der kristallinen Phase zu, so hat außerdem die sogenannte 'Kristallinität' statt dem in der Literatur zu findenen Wert von 0,83 nur einen Wert von 0,75. Die kristallinen Bereiche (amorphe Bereiche) sind im vorliegendem Fall im Mittel 203 Å (67Å) dick und das Übergangsgebiet beträgt 42 Å. Das stimmt gut mit einem Wert von 35 Å überein, der bei zweidimensionaler Röntgenkleinwinkelanalyse von Frau Dr. Loboda-Cackovic gefunden wurde.

Definiert man aber den Anteil der kristallinen Phase, was in gewissen Fälle vielleicht sinnvoll sein mag dadurch, daß man das Übergangsgebiet voll zur kristallinen Phase hinzurechnet, so bekommt man

$$0{,}75 + \frac{42}{270} = 0{,}90$$

Dieser Wert mag vielleicht zu groß sein, zeigt aber die Problematik eines Zweiphasenmodels angewandt auf Strukturen mit Übergangsgebiet.

A N H A N G I

Herleitung der Gleichung (48) für $\langle\rho^2\rangle-\langle\rho\rangle^2$. Da der Ausdruck $\langle\rho^2\rangle-\langle\rho\rangle^2$ bei Addition einer konstanten Dichte ungeändert bleibt, gilt

$$\langle\rho^2\rangle-\langle\rho\rangle^2 = \langle\delta^2\rangle-\langle\delta\rangle^2 \qquad (I.1)$$

wobei $\delta = \rho(x)-\rho_c$ gesetzt wird.

Den kontinuierlichen Übergang (s.Abb.I.1) beschreiben wir durch Faltung einer Rechteckfunktion $\overline{\rho}$

$$\overline{\rho}=\begin{cases}\Delta\rho & \text{für } |x| < A/2\\ 0 & \text{für } |x| > A/2\end{cases}$$

mit einer auf 1 normierten Funktion g(x), d.h.

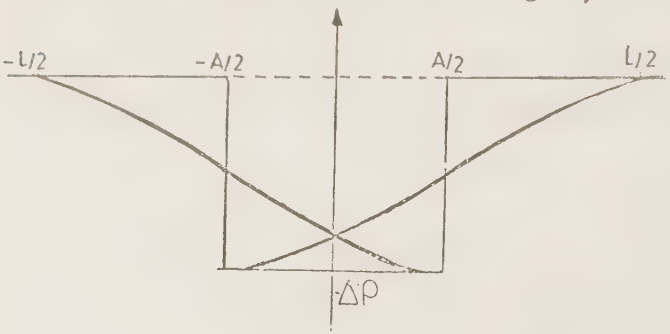


Abbildung I.1

d.h. $$\delta(x)=\overline{\rho}\,\hat{}\,g = \int dy\,\overline{\rho}(y)\,g(x-y)$$

Damit wird

$$\delta(x) = -\Delta\rho\int_{-A/2}^{A/2} g(x-y)\,dy$$

Der Mittelwert von $\delta(x)$ ist gleich dem von $\overline{\rho}$,

[illegible]

$$\langle\delta\rangle = \frac{1}{L}\int_{-L/2}^{L/2}\delta(x)\,dx = -\Delta\rho\frac{A}{L} \qquad (I.1)$$

Für die Bestimmung von $\langle\delta^2\rangle$ sei eingenommen, daß die Funktion $\delta(x)$ an der Stelle $x=L/2$ praktisch auf Null abgeklungen ist (s.Abb.I.1). Dann gilt:

$$\langle\delta^2\rangle = \frac{1}{L}\int_{-\infty}^{\infty}dx\,\delta^2(x) = \frac{\Delta\rho^2}{L}\int_{-\infty}^{\infty}dx\int_{-A/2}^{A/2}dy\int_{-A/2}^{A/2}dz\,g(x-y)g(x-z)$$

Dabei ist $\delta^2(x)$ als Doppelintegral über y und z dargestellt worden. Vertauschen der Integrationsfolge ergibt

$$\langle\delta^2\rangle = \frac{\Delta\rho^2}{L}\int_{-A/2}^{A/2}dy\int_{-A/2}^{A/2}dz\int_{-\infty}^{\infty}dx\,g(x-y)\,g(x-z)$$

Substituiert man $x-y=x'$ dann wird

$$\int_{-\infty}^{\infty}dx\,g(x-y)g(x-z) = \int_{-\infty}^{\infty}dx'g(x')\,g(x'-(z-y)) = \overset{2}{g}(z-y)$$

somit folgt

$$\langle\delta^2\rangle = \frac{\Delta\rho^2}{L}\int_{-A/2}^{A/2}dy\int_{-A/2}^{A/2}dz\,\overset{2}{g}(z-y)$$

Zur weiteren Auswertung führen wir nun neue Koordinaten ein (s. Abb.I.2) $\eta = y+z$ $\zeta = z-y$

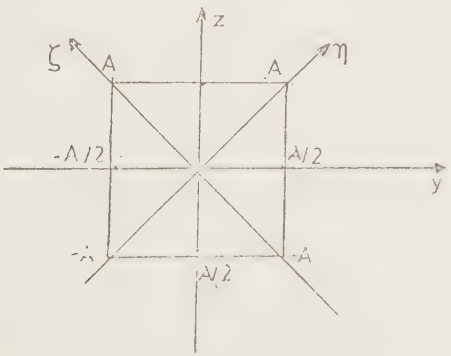


Abbildung I.2

Da $2dy.dz = d\eta\, d\zeta$ ist, können wir für den Ausdruck $\langle\delta^2\rangle$ schreiben

$$\langle\delta^2\rangle = \frac{\Delta\rho^2}{L}\cdot\frac{1}{2}\int_{-A}^{A} d\zeta\, \tilde{g}^2(\zeta)\int_{-(A-|\zeta|)}^{A-|\zeta|} d\eta$$

$$= \frac{\Delta\rho^2}{L}\int_{-A}^{A} d\zeta\, \tilde{g}^2(\zeta)(A-|\zeta|)$$

Also folgt nach Gleichung (I.1) unter Berücksichtigung des Ergebnisses für $\langle\delta\rangle$ (Gleichung (I.2)) die Gleichung (48)

$$\langle\rho^2\rangle - \langle\rho\rangle^2 = \Delta\rho^2\left\{\frac{1}{L}\int_{-A}^{A} dx(A-|x|)\,\tilde{g}^2(x) - \frac{A^2}{L^2}\right\}$$

A N H A N G II

Auswertung der Gleichung (48)

1. Fall der Rechteckfunktion $g = g_1$

Hier gilt

$$\tilde{g}_1^2 = \begin{cases} 1/\Delta L\,(1-\frac{|x|}{\Delta L}) & \text{für } |x| \leq \Delta L \\ 0 & \text{für } |x| > \Delta L \end{cases}$$

Das in Gleichung (48) eingesetzt ergibt mit $W_a = A/L$

für $\Delta L > A$

$$\frac{\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2}{\Delta \rho^2} = \frac{2}{L\Delta L} \int_0^A dx (A-x)(1-\frac{x}{\Delta L}) - W_a^2$$

also

$$= \frac{2}{L\Delta L}\left(\frac{A^2}{2} - \frac{1}{6}\frac{A^3}{\Delta L}\right) - W_a^2$$

und somit $\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2 = \Delta \rho^2 \left(\frac{A^2}{L\Delta L} - W_a^2 - \frac{1}{3}\frac{A^2}{L\Delta L^2}\right)$

$$= \Delta \rho^2 \left[W_a W_c - W_a\left(1 + \frac{1}{3}\frac{A^2}{\Delta L^2}\frac{A}{\Delta L}\right)\right]$$

Im Fall $\Delta L < A$ gilt dem gegenüber (s. Gl. 51 und 52)

$$\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2 = \Delta \rho^2 \left[W_a W_c - \frac{1}{3}\frac{\Delta L}{L}\right]$$

an die Stelle $\gamma_1 = \frac{1}{3}\frac{\Delta L}{L}$ tritt somit im Fall $\Delta L > A$

$$\gamma_{1\text{korr}} = \frac{A}{L}\left(1 - \frac{A}{\Delta L} + \frac{1}{3}\frac{A^2}{\Delta L^2}\right)$$

2. Fall der Gaußfunktion $g = g_2$

mit

$$g_2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\beta} e^{-\frac{1}{2}\frac{x^2}{\beta^2}}$$

folgt

$$\tilde{g} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\beta} e^{-\frac{x^2}{4\beta^2}}$$

Also

$$\frac{\langle\rho^2\rangle - \langle\rho\rangle^2}{\Delta\rho^2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}\beta L}\int_0^A dx(A-x)\, e^{-\frac{x^2}{4\beta^2}} - w_a^2$$

Durch Substitution $t = \frac{x}{2\beta}$ also $dx = 2\beta dt$ erhalten wir

$$\frac{\langle\rho^2\rangle - \langle\rho\rangle^2}{\Delta\rho^2} = \frac{2}{L}\frac{A}{\sqrt{\pi}}\int_0^{A/2\beta} dt\, e^{-t^2} + \frac{2}{L}\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\int_0^{A/2\beta}(-2t)e^{-t^2}dt - w_a^2$$

$$= \frac{A}{L}\,\mathrm{erf}\left(\frac{A}{2\beta}\right) + \frac{2}{L\sqrt{\pi}}\beta\left[e^{-t^2}\right]_0^{A/2\beta} - w_a^2$$

oder

$$= \frac{A}{L}\,\mathrm{erf}\left(\frac{A}{2\beta}\right) - w_a^2 - \frac{2\beta}{L\sqrt{\pi}} + \frac{2\beta}{L\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{A}{2\beta}\right)^2}$$

hier ist $\mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-t}dt$ das Gaußfehlerintegral mit $\gamma_2 = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\beta}{L}$

(s.Gl. 53) folgt

$$\frac{\langle\rho^2\rangle - \langle\rho\rangle^2}{\Delta\rho^2} = w_a\,\mathrm{erf}\left(\frac{A}{2\beta}\right) - w_a^2 - \gamma_2 + \gamma_2 e^{-\left(\frac{A}{2\beta}\right)^2}$$

oder

$$\langle\rho^2\rangle - \langle\rho\rangle^2 = \Delta\rho^2\left[w_a w_c - \gamma_{2\,\mathrm{korr}}\right]$$

mit

$$\gamma_{2\,\mathrm{korr}} = \gamma_2\left[1 - e^{-\left(\frac{A}{2\beta}\right)^2} - w_a\left(1 - \mathrm{erf}\left(\frac{A}{2\beta}\right)\right)\right]$$

L I T E R A T U R

1 V.Luzatti
Acta Cryst 13, 939 (1960)

2 O.Kratky
Z.für anal. Chemie 201, 161 (1964)

3 G.Porod
Kolloid Chemie Bd 124, Heft 2, 83 (1951)

4 E.W.Fischer, H.Goddar, F.Schmidt
Makrom.Chemie 118, 144 (1968)

5 E.W.Fischer, H.Goddar, F.Schmidt
Makrom.Chemie 119, 170 (1968)

6 G.R.Strobl, N.Müller
J.Polymer Science Vol.11, 1219 (1973)

7 M.A.Blochin
'Physik der Röntgenstrahlen' Berlin Verlag Technik 1957

8 Guinier
Radiocristallographie, Dunont Paris (1954)

9 R.Hosemann, S.N.Bagchi
'Direct Analysis of Diffraction by Matter'
North Holland Publishing Co, Amsterdamm (1962)

10 O.Kratky, K.Schwarzkopf-Schier
Monatshefte für Chemie Bd 94, Heft 4 (1963)

11 O.Kratky
International Series of Monographs on Electromagnetic Waves Vol.5, 459 (1963)

12 J.Loboda-Cackovic, R.Hosemann, H.Cackovic
Kolloid Z. u. Z.Polymere 247, 824 (1971)

13 R.Hosemann
Makrom.Chemie Supp.1, 559 (1975)

14 R.Hosemann, G.Schoknecht
Manuskript Nr. 173 (1956)
Westdeutscher Verlag Köln und Opladen

15 R.Hosemann, D.Bialas
Analen der Physik Bd.11, Heft 7-8 (1963)

16 O.Phaovibul, J.Loboda-Cackovic, H.Cackovic, R.Hosemann
Makrom.Chemie 175, 2991 (1974)

17 R.Hosemann
Makrom.Chemie 1, 559 (1975)

18 C.G.Vonk
J.Appl.Cryst. 6, 81 (1973)

Diese Arbeit wurde im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem in der Abteilung von Herrn Prof. Dr. R. Hosemann angefertigt. Für die Betreuung der Arbeit und die finanzielle Unterstützung möchte ich Herrn Prof. Hosemann meinen Dank aussprechen.
Herrn Dr. Weick danke ich für viele fruchtbare Diskussionen und wertvolle Anregungen.
Ich danke weiterhin Frau Dr. Loboda-Cackovic und Herrn Dr. Cackovic für ihre Unterstützung.
Frl. von Dölln und Frau Decker danke ich für die sorgfältige Schreibarbeit und die Anfertigung der Bilder.
Herrn D.Lange danke ich für die sorgfältige Durchführung der Werkstattarbeiten.

Lebenslauf

Als Sohn Des Schneidermeisters Mohamed Sassoui und seiner Ehefrau Embarka, geb. Benhouhou, wurde ich in Bou-Saada (Algerien) am 8.8.35 geboren. Die Grundschule besuchte ich in meiner Heimatstadt. Die Oberschule besuchte ich in Algier, wo ich das Abitur 1956 ablegte. Nach mehrjähriger Berufstätikeit und Studium der Physik in Leipzig habe ich die Diplom-prüfung für Physik bestanden (1970). Meine Promotions-arbeit entstand unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Hosemann am Fritz-Haber-Institut der MPG in Berlin